

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-256435

(P2000-256435A)

(43)公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51)Int.Cl.

C 08 G 18/38

G 02 B 1/04

識別記号

F I

テマコト[®](参考)

C 08 G 18/38

Z 4 J 0 3 4

G 02 B 1/04

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 18 頁)

(21)出願番号

特願平11-63420

(22)出願日

平成11年3月10日 (1999.3.10)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 森尻 博之

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学
株式会社内

(72)発明者 島川 千年

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学
株式会社内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 輝之 (外2名)

最終頁に続く

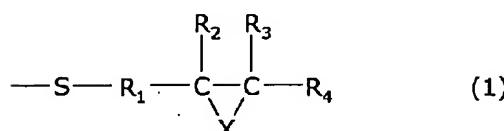
(54)【発明の名称】 新規な光学用樹脂

(57)【要約】

【課題】 高屈折率、高アッペ数を維持しながら、耐衝撃性、染色性に優れた重合性組成物を提供する。

【解決手段】 1分子内に式(1)

【化1】



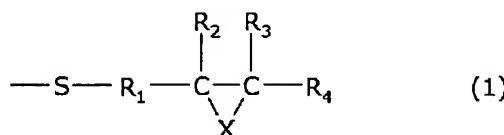
(式中、R₁は炭素数1~10の2価の炭化水素基、R₂、R₃、R₄はそれぞれ炭素数1~10の炭化水素基または水素原子を示す。XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)の構造を1個以上有する化合物(a)と、NCO基又は/及びNCS基を1分子当たり1個以上有する化合物(b)、更に活性水素基を1分子当たり1個以上有する化合物(c)とを含み、上記化合物(a)中のエピスルフィド基及びエポキシ基の総モル数に対する化合物(b)中のNCO基及びNCS基の総

モル数の比が0.001~2、化合物(c)中の活性水素基の総モル数の化合物(b)中のNCO基及びNCS基の総モル数に対する比が0.1~1.0である重合性組成物。

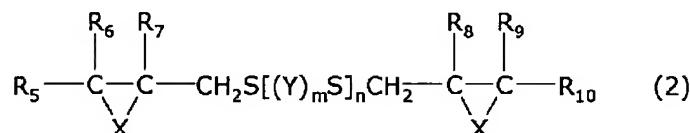
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 分子内に下記式 (1)

【化 1】



(式中、R₁は炭素数1～10の2価の炭化水素基、R₂、R₃、R₄はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を示す。XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。) で示される構造を1個以上有する



(式中、R₅～R₁₀はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を示す。XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。Yは、置換又は未置換の直鎖、分岐又は環状の炭素数1～10の炭化水素基、置換又は未置換の1, 4-ジチアソ基、アリーレン基、アラルキレン基を表す。mは0～2の整数を表し、nは0～4の整数を表す。)

【請求項 3】 化合物(a)がジスルフィド結合を有する化合物である請求項1記載の重合性組成物。

【請求項 4】 化合物(b)がNCO基またはNCS基を1分子当たり1個有する化合物である請求項1記載の重合性組成物。

【請求項 5】 請求項1記載の組成物を重合させて得られる樹脂。

【請求項 6】 請求項5記載の樹脂からなる光学材料。

【請求項 7】 請求項1記載の重合性組成物を注型重合することを特徴とする樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、不ルタ一、発光ダイオード等の光学材料に使用される樹脂及びその樹脂の原料となる重合性組成物に関するものであり、特に眼鏡用プラスチックレンズの原料として好適に使用される重合性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能ため近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学材料に急速に普及してきている。これらプラスチックレンズに要求され続けている性能は光学性能としては高屈折率、高アッペ数、物理的性

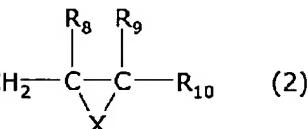
化合物(a)と、

NCO基又は/及びNCS基を1分子当たり1個以上有する化合物(b)、更に活性水素基を1分子当たり1個以上有する化合物(c)とを含んでなり、上記化合物

(a)中のエピスルフィド基及びエポキシ基の総計モル数に対する化合物(b)中のNCO基及びNCS基の総計モル数の比が0.001～2であり、化合物(c)中の活性水素基の総計モル数の化合物(b)中のNCO基及びNCS基の総計モル数に対する比が0.1～1.0である重合性組成物。

【請求項 2】 前記化合物(a)が下記式(2)で表される化合物である請求項1記載の重合性組成物。

【化 2】



質としては高加工性、高耐熱性、低比重である。

【0003】これらの性能の内、高耐熱性、低比重については現在の高屈折率プラスチックレンズでも高いレベルで実現されてきている。現在、これらの目的に広く用いられる樹脂としては、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)(以下、D. A. C. と称す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であること等、種々の特徴を有している。しかしながら、この樹脂は、屈折率N dが1.50前後と低く、レンズの中心厚やコバ厚が厚くなってしまい、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれていた。

【0004】D. A. C. 樹脂よりも屈折率を高くしたものとして、樹脂中に硫黄原子を導入した、ポリチオウレタン樹脂(特公平4-58489号公報等)や含硫O-(メタ)アクリレート樹脂(特開平4-161410号公報等)やチオ(メタ)アクリレート樹脂(特公平3-59060号公報等)が知られている。ポリチオウレタン樹脂は、高屈折率で耐衝撃性が良好である等、バランスの優れた樹脂である。

【0005】しかしながら、屈折率とアッペ数に関しては屈折率が上昇するほどアッペ数が低くなると言った相反する物性であるため両方を同時に向上させることは非常に困難である。そこで、アッペ数の低下を抑えながら、高屈折率化を行う検討が盛んに行われている。

【0006】これらの検討の中で最も代表的な提案は、特開平9-110979号公報及び特開平9-71580号公報及び特開平9-255781号公報でエピスルフィド化合物を使用する方法である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】これらの方法によれ

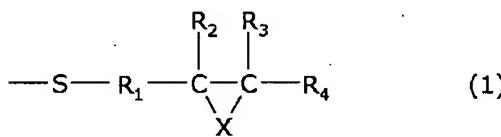
ば、比較的高いアッペ数を有しながら高い屈折率が実現できる。しかしながらエピスルフィド化合物を原料とするエピスルフィド系樹脂は、非常に脆く、加工性に乏しいものがある。また、耐衝撃性を必要とする例えは、眼鏡レンズ用途においては強度が不十分な場合もある。更に、染色性が悪く、ファッショニ性を要求される例えは眼鏡レンズ用途においては眼鏡常用者の要求を満足し得ない場合がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決するために銳意検討した結果、1分子内に下記式(1)

【0009】

【化3】



【0010】(式中、R₁は炭素数1～10の2価の炭化水素基、R₂、R₃、R₄はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を示す。XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)で示される構造を1個以上有する化合物(a)と、NCO基又は/及びNCS基を1分子当たり1個以上有する化合物(b)、更に活性水素基を1分子当たり1個以上有する化合物(c)とを含んでなり、上記化合物(a)中のエピスルフィド基及びエポキシ基の総計モル数に対する化合物(b)中のNCO基及びNCS基の総計モル数の比が0.001～2であり、化合物(c)中の活性水素基の総計モル数の化合物(b)中のNCO基及びNCS基の総計モル数に対する比が0.1～10である重合性組成物を硬化して得た樹脂が高屈折率、高アッペ数を維持しながら、高耐衝撃性及び高染色性有することを見出し、本発明に至った。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明においては、化合物(a)中のエピスルフィド基及びエポキシ基の総計モル数に対する化合物(b)中のNCO基及びNCS基総計モル数の比は0.001～2であり、より好ましくは0.01以上1未満である。化合物(c)中の活性水素基を有する置換基の総計モル数の化合物(b)中のNCO基及びNCS基の総計モル数に対する比は0.1～10であり、好ましくは0.5以上5未満である。

【0012】化合物(a)中のエピスルフィド基及びエポキシ基の総計に対する化合物(b)中のNCO基及びNCS基の総計モル数の比が2を越える場合、重合硬化して得られる樹脂の耐熱性及び/または屈折率が低下する場合がある。また、0.001よりも小さい場合、本発明の目的である耐衝撃性の向上及び/または染色性の向上効果が満足に得られない場合がある。化合物(c)中の活性水素基を有する置換基の総計モル数の化合物(b)中のNCO基及びNCS基の総計モル数に対する比が10を越える場合、重合硬化して得られる樹脂の耐熱性及び/または屈折率が低下する場合がある。また、0.1よりも小さい場合、本発明の目的である耐衝撃性の向上及び/または染色性の向上が満足に得られないまたは、透明な樹脂が得られない場合がある。

【0013】更に式(1)中のR₁は炭素数1～10の炭化水素基、R₂、R₃、R₄はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を示す。これらの内、高屈折率を実現するには、(1)式中のR₁はより好ましくはメチレン基であり、R₂、R₃、R₄はより好ましくは水素原子である。

【0014】本発明に係わる重合性組成物とは、化合物(a)、化合物(b)及び化合物(c)を含んでなる組成物であり、これらの組成物には、これら化合物の2量体、3量体、4量体等のポリエーテルオリゴマー類またはポリスルフィドオリゴマー類、イソシアナートダイマー類、ピュウレット類、トリマー類等の変性イソシアナート類、重合抑制剤として添加した無機酸類及び有機酸類、溶媒その他副成物等の有機化合物、無機化合物も問題にならない範囲で含まれていてよい。

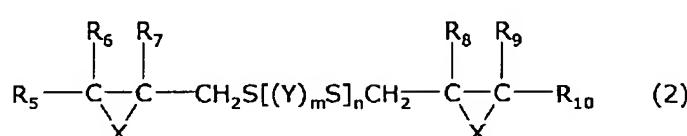
【0015】本発明に係わる重合性組成物には、主に得られる樹脂の屈折率等の光学物性の調整や、耐衝撃性、比重等の諸物性を調整するためや、重合性組成物の粘度、その他の取扱い性を調整するためなど、樹脂の改良をする目的で、樹脂改質剤を加えることができる。

【0016】樹脂改質剤としては、本発明に係わる重合性組成物に含まれる以外のエピスルフィド化合物類及びメルカプト有機酸類、有機酸類及び無水物類、酸性リン酸エステル類、アミノ酸及びメルカプトアミン類、(メタ)アクリレート類等を含むオレフィン類が挙げられる。

【0017】本発明において、化合物(a)としては下記式(2)で表される化合物であることが好ましい。

【0018】

【化4】

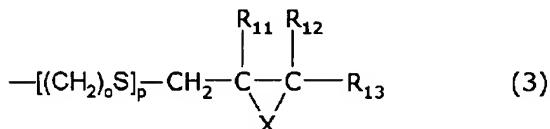


【0019】(式中、R₅～R₁₀はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を示す。XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。Yは、置換又は未置換の直鎖、分岐又は環状の炭素数1～10の炭化水素基、置換又は未置換の1,4-ジチアソ基、アリーレン基、アラルキレン基を表す。mは0～2の整数を表し、nは0～4の整数を表す。)

【0020】Yで表される直鎖、分岐又は環状の炭素数1～10の炭化水素基の置換基としては、下記構造式(3)

【0021】

【化5】



(式中、R₁₁～R₁₃は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を表し、oは0～2の整数を、pは1又は2の整数を表す。XはSまたはOを表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。)とすることができる。

【0022】式(1)で示される構造を1個以上有する化合物(a)の好ましい具体例としては、ビス(2,3-エピチオプロピル)スルフィド、ビス(2,3-エピチオプロピル)ジスルフィド、ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)メタン、1,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)エタン、1,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)プロパン、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)プロパン、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-2-メチルプロパン、1,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ブタノン、1,4-ビス(2,3エピチオプロピルチオ)-2-メチルブタン、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ブタン、1,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ペンタン、1,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-2-メチルペンタン、1,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-3-チアペンタン、1,6-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ヘキサン、1,6-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-2-メチルヘキサン、3,8-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-3,6-ジチアオクタン、1,2,3-トリス(2,3-エピチオプロピルチオ)プロパン、2,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)プロパン、2,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-1-(2,3-エピチオプロピルチオ)ブタン、1,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-2-(2,3-エピチオプロピルチオメチル)

-3-チアペンタン、1,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-2,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3-チアペンタン、1-(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-2,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-4-チアヘキサン、1,5,6-トリス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-4-(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3-チアヘキサン、1,8-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-4-(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-4,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-4,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-4,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,1,1-トリス{[2-(2,3-エピチオプロピルチオ)エチル]チオメチル}-2-(2,3-エピチオプロピルチオ)エタン、1,1,2,2-テトラキス{[2-(2,3-エピチオプロピルチオ)エチル]チオメチル}エタン、1,11-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-4,8-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6-9-トリチアウンデカン、1,11-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-4,7-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン、1,11-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)-5,7-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン等の鎖状脂肪族の2,3-エピチオプロピルチオ化合物、及び、
【0023】1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、2,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-1,4-ジチアン、2,5-ビス{[2-(2,3-エピチオプロピルチオ)エチル]チオメチル}-1,4-ジチアン、2,5-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)-2,5-ジメチル-1,4-ジチアン等の環状脂肪族の2,3-エピチオプロピルチオ化合物、及び、1,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)ベンゼン、1,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)ベンゼン、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオメチル)

ベンゼン、1, 4-ビス(2, 3-エピチオプロピルチオメチル)ベンゼン、ビス[4-(2, 3-エピチオプロピルチオ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-(2, 3-エピチオプロピルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2, 3-エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(2, 3-エピチオプロピルチオ)フェニル]スルファン、4, 4'-ビス

(2, 3-エピチオプロピルチオ)ビフェニル等の芳香族2, 3-エピチオプロピルチオ化合物等、更に3-メルカプトプロピレンスルフィド、4-メルカプトブテンスルフィド等メルカプト基含有エピチオ化合物等を挙げることができるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。これら例示化合物の内、より好ましい化合物としては、ビス(2, 3-エピチオプロピル)スルフィド及びビス(2, 3-エピチオプロピル)ジスルフィドである。最も好ましい化合物としては、ビス(2, 3-エピチオプロピル)ジスルフィドである。

【0024】本発明の化合物(b)の好ましいものとしては、メチルイソシアナート、エチルイソシアナート、n-プロピルイソシアナート、イソプロピルイソシアナート、n-ブチルイソシアナート、sec-ブチルイソシアナート、tert-ブチルイソシアナート、ベンチルイソシアナート、ヘキシリイソシアナート、ヘプチルイソシアナート、オクチルイソシアナート、デシルイソシアナート、ラウリルイソシアナート、ミリスチルイソシアナート、オクタデシルイソシアナート、3-ペンチルイソシアナート、2-エチルヘキシリイソシアナート、2, 3-ジメチルシクロヘキシリイソシアナート、2-メトキシフェニルイソシアナート、4-メトキシフェニルイソシアナート、 α -メチルベンジルイソシアナート、フェニルエチルイソシアナート、フェニルイソシアナート、o-、m-、あるいはp-トリリルイソシアナート、シクロヘキシリイソシアナート、ベンジルイソシアナート、イソシアナートメチルビシクロヘプタン等の單官能イソシアナート化合物、

【0025】ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2-ジメチルベンタノンジイソシアナート、2, 2, 4-トリメチルヘキサンジイソシアナート、ブテンジイソシアナート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアナート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、1, 6, 11-ウンデカトリイソシアナート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアナート、1, 8-ジイソシアナート-4-イソシアナートメチルオクタン、ビス(イソシアナートエチル)カーボネート、ビス(イソシアナートエチル)エーテル、リジンジイソシアナートメチルエステル、リジントリイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナートエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナートプロピル)ベン

ゼン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナートブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナートメチル)ナフタリン、ビス(イソシアナートメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアナートエチル)フタレート、メシチリレントリイソシアナート、2, 6-ジイソシアナートメチル)フラン等の脂肪族ポリイソシアナート化合物、

【0026】イソホロンジイソシアナート、ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシアナート、メチルシクロヘキサンジイソシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアナート、2, 2-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、2, 5-ビス(イソシアナートメチル)ビシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアナートメチル)ビシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、3, 8-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロデカン、3, 9-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロデカン、4, 8-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロデカン、4, 9-ビス(イソシアナートメチル)トリシクロデカン等の脂環族ポリイソシアナート化合物、

【0027】フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、エチルフェニレンジイソシアナート、イソプロピルフェニレンジイソシアナート、ジメチルフェニレンジイソシアナート、ジエチルフェニレンジイソシアナート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアナート、トリメチルベンゼントリイソシアナート、ベンゼントリイソシアナート、ビフェニルジイソシアナート、トルイジンジイソシアナート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアナート、3, 3-ジメチルジフェニルメタン-4, 4-ジイソシアナート、ビベンジル-4, 4-ジイソシアナート、ビス(イソシアナートフェニル)エチレン、3, 3-ジメトキシフェニル-4, 4-ジイソシアナート、フェニルイソシアナートエチルイソシアナート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアナート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4, 4-ジイソシアナート等の芳香族ポリイソシアナート化合物、

【0028】ビス(イソシアナートエチル)スルフィド、ビス(イソシアナートプロピル)スルフィド、ビス(イソシアナートヘキシル)スルフィド、ビス(イソシアナートメチル)スルホン、ビス(イソシアナートメチル)ジスルフィド、ビス(イソシアナートエチル)ジスルフィド、ビス(イソシアナートプロピル)ジスルフィド、ビス(イソシアナートメチルチオ)メタン、ビス(イソシアナートエチルチオ)メタン、ビス(イソシアナートメチルチオ)エタン、ビス(イソシアナートメチルチオ)エタン、1, 5-ジイソシアナート-2-イソシアナートメチル-3-チアベンタン等の含硫脂肪族イソシアナート化合物、

【0029】ジフェニルスルフィド-2, 4-ジイソシ

アナート、ジフェニルスルフィド-4、4-ジイソシアナート、3、3-ジメトキシ-4、4-ジイソシアナートジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソシアナートメチルベンゼン)スルフィド、4、4-メトキシベンゼンチオエチレングリコール-3、3-ジイソシアナートなどの芳香族スルフィド系イソシアナート化合物、

【0030】ジフェニルジスルフィド-4、4-ジイソシアナート、2、2-ジメチルジフェニルジスルフィド-5、5-ジイソシアナート、3、3-ジメチルジフェニルジスルフィド-5、5-ジイソシアナート、3、3-ジメチルジフェニルジスルフィド-6、6-ジイソシアナート、4、4-ジメチルジフェニルジスルフィド-5、5-ジイソシアナート、3、3-ジメトキシジフェニルジスルフィド-4、4-ジイソシアナート、4、4-ジメトキシジフェニルジスルフィド-3、3-ジイソシアナートなどの芳香族ジスルフィド系イソシアナート化合物、2、5-ジイソシアナートチオフェン、2、5-ビス(イソシアナートメチル)チオフェン等の含硫複素環化合物、

【0031】その他にも、2、5-ジイソシアナートテトラヒドロチオフェン、2、5-ビス(イソシアナートメチル)テトラヒドロチオフェン、3、4-ビス(イソシアナートメチル)テトラヒドロチオフェン、2、5-ジイソシアナート-1、4-ジチアノ、2、5-ビス(イソシアナートメチル)-1、4-ジチアノ、4、5-ジイソシアナート-1、3-ジチオラン、4、5-ビス(イソシアナートメチル)-1、3-ジチオラン、4、5-ビス(イソシアナートメチル)-2-メチル-1、3-ジチオランなどが挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。また、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等も使用できる。

【0032】化合物(b)として好ましいものには更にイソチオシアナート化合物がある。イソチオシアナート化合物とは、1分子中に-NCS基を1個以上含有する化合物であり、さらにイソチオシアナート基のほかに硫黄原子を含有していても良い。

【0033】具体的には、例えば、メチルイソチオシアナート、エチルイソチオシアナート、n-プロピルチオイソシアナート、イソプロピルイソチオシアナート、n-ブチルイソチオシアナート、sec-ブチルイソチオシアナート、tert-ブチルイソチオシアナート、ベンチルイソチオシアナート、ヘキシリイソチオシアナート、ヘプチルイソチオシアナート、オクチルイソチオシアナート、デシルイソチオシアナート、ラウリルイソチオシアナート、ミリストリイソチオシアナート、オクタデシルイソチオシアナート、3-ペンチルイソチオシア

ナート、2-エチルヘキシリイソチオシアナート、2、3-ジメチルシクロヘキシリイソチオシアナート、2-メトキシフェニルイソチオシアナート、4-メトキシフェニルイソチオシアナート、 α -メチルベンジルイソチオシアナート、フェニルエチルイソチオシアナート、フェニルイソチオシアナート、o-、m-、あるいはp-トリルイソチオシアナート、シクロヘキシリイソチオシアナート、ベンジルイソチオシアナート、イソチオシアナートメチルビスシクロヘプタン等の単官能イソチオシアナート化合物、

【0034】1、6-ジイソチオシアナートヘキサン、p-フェニレンイソプロピリデンジイソチオシアナート等の脂肪族ポリイソチオシアナート化合物、シクロヘキサンジイソチオシアナート、ジイソチオシアナートメチルビスシクロヘプタン等の脂環族ポリイソチオシアナート化合物、1、2-ジイソチオシアナートベンゼン、1、3-ジイソチオシアナートベンゼン、1、4-ジイソチオシアナートベンゼン、2、4-ジイソチオシアナートトルエン、2、5-ジイソチオシアナート-m-キシレン、4、4-ジイソチオシアナート-1、1-ビフェニル、1、1-メチレンビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、1、1-メチレンビス(4-イソチオシアナート-2-メチルベンゼン)、1、1-メチレンビス(4-イソチオシアナート-3-メチルベンゼン)、1、1-(1、2-エタンジイル)ビス(イソチオシアナートベンゼン)、4、4-ジイソチオシアナートベンゾフェノン、4、4-ジイソチオシアナート-3、3-ジメチルベンゾフェノン、ジフェニルエーテル-4、4-ジイソチオシアナート、ジフェニルアミン-4、4-ジイソチオシアナート等の芳香族イソチオシアナート化合物、

【0035】さらには、1、3-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアナート、1、4-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアナート、(2、2-ペリジン)-4、4-ジカルボニルジイソチオシアナート等のカルボニルイソチオシアナート化合物等が挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。

【0036】また、化合物(b)として好ましいものにはイソチオシアナート基のほかに1個以上の硫黄原子を含有するイソチオシアナート化合物がある。例えば、チオビス(3-イソチオシアナートプロパン)、チオビス(2-イソチオシアナートエタン)、ジチオビス(2-イソチオシアナートエタン)等の含硫脂肪族イソチオシアナート化合物、1-イソチオシアナート-4-[2-イソチオシアナート)スルホニル]ベンゼン、チオビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、スルホニルビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、ジチオビス(4-イソチオシアナートベンゼン)等の含硫芳香族イソチオシアナート化合物、2、5-ジイソチオシアナートチオフェン、2、5-ジイソチオシアナート-1、4-

ージチアン等の含硫複素環化合物等が挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。さらに、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ピュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等も使用できる。

【0037】更に、化合物(b)として好ましいものはイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物も挙げられる。例えば、1-イソシアナート-6-イソチオシアナートヘキサン、1-イソシアナート-4-イソチオシアナートシクロヘキサン等の脂肪族、脂環族化合物、1-イソシアナート-4-イソチオシアナートベンゼン、4-メチル-3-イソシアナート-1-イソチオシアナートベンゼン等の芳香族化合物、2-イソシアナート-4, 6-ジイソチオシアナート-1, 3, 5-トリアジン等の複素環式化合物、さらには、4-イソシアナート-4' -イソチオシアナートジフェニルスルフィド、2-イソシアナート-2' -イソチオシアナートジエチルジスルフィド等のイソチオシアナート基以外にも硫黄原子を含有する化合物等であるが、これら例示化合物に限定されるものではない。さらに、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ピュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等も使用できる。

【0038】これらのイソ(チオ)シアネート化合物は、それぞれ単独で用いることも、また2種以上混合して用いることもできる。

【0039】本発明において化合物(c)として用いられる化合物の好ましいものとしては、単官能以上のモノまたはポリオールでありフェノール性水酸基も含む。分子内に硫黄原子を含有しているものも含まれる。具体的に単官能化合物としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、イソアミルアルコール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノニルアルコール、デカノール、ドデシルアルコール、セチルアルコール、イソトリデシルアルコール、ステアリルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、アリルアルコール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、フェノキシエタノール、シクロプロパノール、シクロブタノール、シクロペタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、メチルシクロヘキサノール、フルフリルアルコール、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の脂肪族单官能アルコール化合物、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、メトキシフェノ-

ル、エトキシフェノール、メトキシエチルフェノール、クミルフェノール、フェノキシフェノール、tert-ブチルフェノール、ナフトール等の芳香族单官能フェノール化合物、

【0040】2官能以上のポリチオール化合物としては、例えば、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、プロピレンギリコール、ジプロピレンギリコール、ブチレンギリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1, 2-メチルグリコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトル、スレイトール、マニトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、ドルシトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、トリエチレンギリコール、ポリエチレヌリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブantanジオール、シクロペantanジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘプantanジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、ビシクロ[4, 3, 0]ノナンジオール、ジシクロヘキサンジオール、トリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカンジオール、ビシクロ[4, 3, 0]ノナンジメタノール、ジシクロヘキサンジオール、トリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカンジエタノール、スピロ[3, 4]オクタンジオール、ブチルシクロヘキサンジオール、1, 1-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレンギリコール、ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラプロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ジブロモネオペンチルグリコール等のポリオールのほかにシュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、ピロメリット酸、3-ブロモプロピオン酸、2-ブロモグリコール酸、ジカルボキシシクロヘキサン、ブタンテトラカルボン酸、ブロモフタル酸等の有機多塩基酸と前記ポリオールの縮合反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキサイドやブロビレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物等が挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。これらは単独で用いることも、また2種以上を混合してもよい。

【0041】また、硫黄原子を含有するモノまたはポリオール化合物としては、例えビス[4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-ヒドロキシクロヘキシロキシ)フェニル]スルフィド、ビス[2-メチル-4-(ヒドロキシエトキシ)-6-ブチルフェニル]スルフィドおよびこれらの化合物に水酸基あたり平均3分子以下のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加された化合物、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルフィド、1,2-ビス(2-ヒドロキシエチルメルカプト)エタン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、1,4-ジチアン-2,5-ジオール、ビス(2,3-ジヒドロキシプロピル)スルフィド、テトラキス(4-ヒドロキシ-2-チアブチル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(ビスフェノールS)、テトラブロモビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールS、4,4-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1,3-ビス(2-ヒドロキシエチルチオエチル)シクロヘキサン等が挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハログン置換体を使用してもよい。これらは単独で用いることも、また2種以上を混合してもよい。

【0042】また、化合物(c)としてはモノ及びポリチオール化合物類がある。これには、メルカプト基以外にも少なくとも1個の硫黄原子を含有するものも含まれる。これら的好ましいものの具体例としては、单官能チオール化合物としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、ベンジルメルカプタン、エチルフェニルメルカプタン等の脂肪族メルカプタン化合物、チオフェノール、メルカプトルエン等の芳香族メルカプタン化合物、

【0043】2官能以上のポリチオール化合物としては、例え、1,1-ブロパンジチオール、1,2-ブロパンジチオール、1,3-ブロパンジチオール、2,2-ブロパンジチオール、1,1,2,3-ブロパントリチオール、1,1-シクロヘキサンジチオール、1,2-シクロヘキサンジチオール、2,2-ジメチルブロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメトキシブタン-1,2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2,3-ジチオール、1,1-ビス(メルカプトメルカプト)シクロヘキサン、チオリソゴ酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、2,3-ジメルカプト-1-ブロパノール(2-メルカプトア

セテート)、2,3-ジメルカプト-1-ブロパノール(3-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,3-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,2-ビス(メルカプトメチル)-1,3-ブロパンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールブロパンビス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールブロパンビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、テトラキス(メルカプトメチル)メタン等の脂肪族ポリチオール化合物、

【0044】1,2-ジメルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4-ジメルカプトベンゼン、1,2-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3-トリメルカプトベンゼン、1,2,4-トリメルカプトベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4-トルエンジチオール、3,4-トルエンジチオール、1,3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、1,3-ジフェニルプロパン-2,2-ジチオール、フェニルメタン-1,1-ジチオール、2,4-ジ(p-メルカプトフェニル)ベンタン等の芳香族ポリチオール、

【0045】2-メチルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン等の複素環を含有したポリチオール、1,2-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン等、及びこれらの核アルキル化物等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する芳香族ポリチオール化合物、

【0046】ビス(メルカブトメチル)スルフィド、ビス(メルカブトエチル)スルフィド、ビス(メルカブトプロピル)スルフィド、ビス(メルカブトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカブトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカブトプロピルチオ)メタン、1, 2-ビス(メルカブトメチルチオ)エタン、1, 2-ビス(2-メルカブトエチルチオ)エタン、1, 2-ビス(3-メルカブトプロピル)エタン、1, 3-ビス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(2-メルカブトエチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(3-メルカブトプロピルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(メルカブトメチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカブトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-メルカブトプロピルチオ)プロパン、1, 2-ビス[(2-メルカブトエチル)チオ]-3-メルカブトプロパン、4, 8-ジメルカブトメチル-1, 11-メルカブト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカブトメチル-1, 11-メルカブト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、5, 7-ジメルカブトメチル-1, 11-メルカブト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、テトラキス(メルカブトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカブトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカブトプロピルチオメチル)メタン、ビス(2, 3-ジメルカブトプロピル)スルフィド、ビス(1, 3-ジメルカブトプロピル)スルフィド、2, 5-ジメルカブト-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカブトメチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカブトメチル-2, 5-ジメチル-1, 4-ジチアン、ビス(メルカブトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカブトプロピル)ジスルフィド等、及びこれらのチオグリコール酸及びメルカブトプロピオン酸のエステル、

【0047】ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシメルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシメルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(2-メルカブトアセテート)、ヒドロキシプロピルジスルフィドビス(3-メルカブトプロピオネート)、2-メルカブトエチルエーテルビス(2-メルカブトアセテート)、2-メルカ

ブトエチルエーテルビス(3-メルカブトプロピオネート)、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオールビス(2-メルカブトアセテート)、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオールビス(3-メルカブトプロピオネート)、チオジグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4, 4-チオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、4, 4-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカブトエチルエステル)、チオジグリコール酸ビス(2, 3-ジメルカブトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2, 3-ジメルカブトプロピルエステル)、ジチオグリコール酸ビス(2, 3-ジメルカブトプロピルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2, 3-ジメルカブトプロピルエステル)等のメルカブト基以外に硫黄原子を含有する脂肪族ポリチオール化合物、3, 4-チオフェンジチオール、2, 5-ジメルカブト-1, 3, 4-チアシアゾール等のメルカブト基以外に硫黄原子を含有する複素環化合物等が挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。さらには、これらポリチオール化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いることができる。

【0048】また、ヒドロキシ基を有するメルカブト化合物としては、例えば、2-メルカブトエタノール、3-メルカブト-1, 2-プロパンジオール、グリセリンジ(メルカブトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカブトシクロヘキサン、2, 4-ジメルカブトフェノール、2-メルカブトハイドロキノン、4-メルカブトフェノール、1, 3-ジメルカブト-2-プロパノール、2, 3-ジメルカブト-1-プロパノール、1, 2-ジメルカブト-1, 3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカブトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3-メルカブトプロピオネート)、ペンタエリスリトールビス(3-メルカブトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカブトプロピオネート)、ヒドロキシメチルトリス(メルカブトエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカブトエチルチオベンゼン等が挙げられるが、これら例示化合物に限定されるものではない。さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体のハロゲン置換体を使用してもよい。これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いることができる。

【0049】化合物(c)としてのモノ、及びポリアミン化合物の好ましいものの具体例としては、(1)エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、

n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、1, 2-ジメチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノメチルビシクロヘプタン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、2, 3-ジメチルシクロヘキシルアミン、アミノメチルシクロヘキサン、アニリン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、2, 3-、あるいは4-メチルベンジルアミン、o-、m-、あるいはp-メチルアニリン、o-、m-、あるいはp-エチルアニリン、アミノモルホリン、ナフチルアミン、フルフリルアミン、 α -アミノジフェニルメタン、トライジン、アミノピリジン、アミノフェノール、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペントノール、アミノヘキサノール、メトキシエチルアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-イソブロキシプロピルアミン、2, 2-ジエトキシエチルアミン等の単官能1級アミン化合物、

【0050】エチレンジアミン、1, 2-、あるいは1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-、1, 3-、あるいは1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペントタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 2-、1, 3-、あるいは1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、o-、m-あるいはp-ジアミノベンゼン、3, 4-あるいは4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4-あるいは4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-、あるいは4, 4'-ジアミノジフェニルスルфон、2, 7-ジアミノフルオレン、1, 5-、1, 8-、あるいは2, 3-ジアミノナフタレン、2, 3-、2, 6-、あるいは3, 4-ジアミノピリジン、2, 4-、あるいは2, 6-ジアミノトルエン、m-、あるいはp-キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノメチルビシクロヘプタン、1, 3-、あるいは1, 4-ジアミノメチルシクロヘキサン、2-、あるいは4-アミノピペリジン、2-、あるいは4-アミノメチルピペリジン、2-、あるいは4-アミノエチルピペリジン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン等の1級ポリアミン化合物、

【0051】(2) ジエチルアミン、ジブロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチル

アミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、N-メチルアリルアミン、ビペリジン、ピロリジン、ジフェニルアミン、N-メチルフェニルアミン、N-エチルフェニルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N-エチルベンジルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジナフチルアミン、1-メチルピペラジン、モルホリン等の単官能2級アミン化合物、

【0052】N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペントタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘブタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 5-ジアミノペントタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジエチル-1, 7-ジアミノヘブタン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 5-ジアミノペントタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジエチル-1, 7-ジアミノヘブタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、2, 6-ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1, 1-ジー(4-ピペリジル)メタン、1, 2-ジー(4-ピペリジル)エタン、1, 3-ジー(4-ピペリジル)プロパン、1, 4-ジー(4-ピペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級ポリアミン化合物等を挙げることができるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0053】また、樹脂改質剤として添加を可能とするエポキシ樹脂の好ましいものの具体例としては、ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価フェノール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合反応により得られるフェノール系エポキシ化合物、水添ビスフェノールAグリシジルエーテル等の多価アルコール化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアルコール系エポキシ化合物、3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートや1, 2-ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の多価有機酸化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるグリシジルエステル系エポキシ化合物、一級及び二級ジアミン化合物とエピハロヒドリン化合物との縮合により得られるアミン系エポキシ化合物等その他、ビニルシクロヘキセンジエポキシド等脂肪族

多価エポキシ化合物等を挙げることができるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0054】メルカプト有機酸化合物の好ましいものの具体例としては、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオ酢酸、チオ乳酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸等が挙げられるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0055】有機酸及びその無水物の好ましいものの具体例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸等の炭化水素系有機酸及びそのハロゲン、ニトロ、シアノ化体等の単官能有機酸および、トリフルオロ酢酸無水物、クロロ酢酸無水物、ジクロロ酢酸無水物、トリクロロ酢酸無水物、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルノルボルネン酸無水物、メチルノルボルナン酸無水物、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物、フタル酸、コハク酸等の2官能有機酸、チオジグリコール酸、チオジプロピオン酸、ジチオジプロピオン酸等の含硫有機酸等が挙げられるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0056】オレフィン類の好ましいものの具体例としては、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ブキシエチルアクリレート、ブキシメチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルアクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2-ビス(4-アクロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクロキ

シエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノールFジアクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、1, 1-ビス(4-アクロキシエトキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-メタクロキシエトキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-アクロキシジエトキシフェニル)メタン、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテラメタクリレート、メチルチオアクリレート、メチルチオメタクリレート、フェニルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート、キシリレンジチオールジアクリレート、キシリレンジチオールジメタクリレート、メルカプトエチルスルフィドジアクリレート、メルカプトエチルスルフィドジメタクリレート等の(メタ)アクリレート化合物、

【0057】アリルグリシジルエーテル、ジアリルフラーート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート等のアリル化合物、スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、プロモスチレン、ジブロモスチレン、ジビニルベンゼン、3, 9-ジビニルスビロビ(m-ジオキサン)等のビニル化合物、ジイソブロペニルベンゼン等が挙げられるが、これらの例示化合物のみに限定されるものではない。また、これらは単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0058】これら、数種の樹脂改質剤はいずれも単独種でも2種類以上を混合して使用しても良い。

【0059】本発明の重合性組成物は、硬化触媒の存在下あるいは不存在下に、加熱あるいは常温放置により重合がなされ、樹脂を製造することができる。本発明に用いる硬化触媒としては本発明の化合物(c)以外のアミン類、ホスフィン類、ルイス酸類、ラジカル重合触媒類、カチオン重合触媒類等が通常用いられる。

【0060】硬化触媒の好ましいものの具体例としては、トリエチルアミン、トリn-ブチルアミン、トリn-ヘキシルアミン、N, N-ジイソプロピルエチルアミン、トリエチレンジアミン、トリフェニルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジエチルベンジルアミン、トリベンジルアミン、N-メチルジベンジルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジエチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルブチルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N-イソブロピルモルホリ

ン、ピリジン、キノリン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、 α -、 β -、あるいは γ -ピコリン、2, 2'-ビピリジル、1, 4-ジメチルピペラジン、ジシアノジアミド、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-7-ウンデセン、2, 4, 6-トリス(N, N-ジメチルアミノメチル)フェノール等の脂肪族及び芳香族3級アミン類、その他、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン等のホスフィン類、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジラウレート、テトラクロロ錫、ジブチル錫オキサイド、塩化亜鉛、アセチルアセトン亜鉛、塩化アルミニウム、フッ化アルミニウム、トリフェニルアルミニウム、テトラクロロチタン、酢酸カルシウム等のルイス酸、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、n-ブチル-4, 4'-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のラジカル重合触媒、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロ磷酸、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロ硫酸、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモン、トリフェニルスルfonyiumテトラフルオロ硼酸、トリフェニルスルfonyiumヘキサフルオロ磷酸、トリフェニルスルfonyiumヘキサフルオロ硫酸等のカチオン重合触媒が挙げられるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

【0061】これら硬化触媒は単独でも2種以上を混合して用いても良い。硬化触媒の添加量は、式(1)で示されるエポキシまたはエピスルフィド化合物を含有する組成物の総重量に対して0.001~10wt%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~1wt%の範囲で使用される。硬化触媒の添加量が0.001wt%未満であるとその効果が小さいため重合不良の原因となる場合がある。一方、10wt%を越えてできるが、ポットライフが短くなったり、透明性、光学物性、又は耐候性が低下するなどの不都合が生じてくる場合がある。

【0062】本発明の樹脂(例えば、プラスチックレンズ)を得る際の代表的な重合方法としては、注型重合が挙げられる。即ち、ガスケットまたはテープ等で保持された成型モールド間に、本発明の重合性組成物を必要に応じて硬化触媒および樹脂改質剤を混合した後注入する。この時、注入前あるいは注入後に必要に応じて、脱泡等の処理を行っても何ら差し支えはない。

【0063】次いで、オープン中や水中など加熱可能装

置内で加熱することにより硬化させ、樹脂を取り出すことができる。

【0064】本発明の樹脂を得るための重合法、重合条件等は、用いる硬化触媒等の種類や量、单量体の種類や割合によって、一概に限定する事はできない。

【0065】成型モールドに注入された本発明の重合性組成物の加熱重合条件は、本発明の化合物(a)、(b)及び(c)、樹脂改質剤の種類、硬化触媒の種類、成型モールドの形状等によって大きく条件が異なるため限定できないが、およそ-50~200°Cの温度で0.1~100時間かけて行われる。

【0066】場合によっては、10°Cから150°Cの温度範囲で保持するかまたは徐々に昇温し、1~80時間で重合させれば好ましい結果を与えることがある。

【0067】更には、本発明の重合性組成物は、紫外線等の照射により重合時間の短縮を図ることも可能である。この際には、ラジカル重合触媒等の硬化触媒等を添加しても良い。

【0068】本発明の樹脂の成形の際には、目的に応じて公知の成形法におけると同様に、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、本発明以外の着色防止剤、染料、充填剤、内部及びまたは外部離型剤、内部及びまたは外部密着性改善剤、染色性向上剤として水酸基を有した化合物などの種々の物質を添加または使用した処理をしてもよい。

【0069】また、取り出した樹脂成形体については、必要に応じて、アニール等の処理を行ってもよい。更に、本発明の樹脂は、注型重合時の成型モールドを変えることにより種々の形態の成形体として得ることができ、眼鏡レンズ、カメラレンズ、発光ダイオード(LED)等の光学材料、透明樹脂としての各種の用途に使用することができる。特に、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学材料として好適である。

【0070】さらに、本発明の光学材料を用いたレンズでは、必要に応じ、反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいは、ファッショング付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。

【0071】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。尚、得られた樹脂の性能試験のうち、屈折率、アッベ数、耐熱性、耐衝撃性、染色性は、以下の試験法により評価した。

【0072】・屈折率(n_d)、アッベ数(v_d)：ブルクリッヒ屈折計を用い20°Cで測定した。

・耐熱性：TMAペネトレーション法(荷重50g、ピン先0.5mmφ、昇温10°C/min)でT_gを測定した。

・耐衝撃性：作製したレンズの中心部分に、高さ127cmから種々の重量の鉄球を落下させて耐衝撃性を評価

した。レンズが割れなかつた最大の鉄球の重量を示した。中心部分の厚みは1.00mmとした。

・染色性：9mm平板状に重合した樹脂を染色条件、三井東圧染料（株）社製眼鏡レンズ用分散染料「MLP-Blue」1.5g、「MLP-Yellow」2.0g、「MLP-Red」1.5g/1000ml純水溶液90℃にて5分間処理した。処理した樹脂を目視にて確認し、その結果、染色性の悪いものを×、若干染色できるものを△、染色性の向上したもの〇、更に染色性に優れたものを◎とした。

【0073】実施例、比較例に化合物(a)として使用したビス(2,3-エピチオプロピル)ジスルフィドの組成物は化合物(A)、ビス(2,3-エピチオプロピル)スルフィドの組成物は化合物(B)、4,8(or 5,7or 4,7)-ビス(4,5-エピチオ-2-チアペンチル)-1,11-ビス(3,4-エピチオ-1-チアブチル)-3,6,9-トリチアウンデカンの組成物は化合物(C)と略した。

【0074】化合物(b)として用いたm-キシリレンジイソシアートは化合物(D)、ジイソシアートメチルシクロヘプタンは化合物(E)、ビス(イソシアートメチル)メタンは化合物(F)、フェニルイソシアートは化合物(G)、シクロヘキシリソシアートは化合物(H)と略した。

【0075】化合物(c)として用いた4-メルカブトメチル-1,8-ジメルカブト-3,6-ジチアオクタンは化合物(I)、4,7(or 4,8or 5,7)-ジメルカブトメチル-1,11-ジメルカブト-3,6,9-トリチアウンデカンは化合物(J)、1,2,3-トリメルカブトプロパンは化合物(K)、2,5-ジメルカブト-1,4-ジチアンは化合物(L)、2,3-ジメルカブト-1-プロパノールは化合物(M)、m-キシリレンジアミンは化合物(N)、ベンジルアミンは化合物(O)と略した。

【0076】実施例1

化合物(a)として化合物(A)100g、化合物(c)として化合物(I)10.0g、N,N-ジメチルシクロヘキシリアミン200mg、酢酸95mgを十分に混合したのち、ジブチルチングクロライド10mg、内部離型剤として「ZelcUN」(Dupon社製 酸性リン酸アルキルエステル)50mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ583」(共同薬品社製)400mgを混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物(b)として化合物(D)10.8gを滴下しながら加え攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3μmフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスマールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、10時間で重合を行つた。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表1に示した。

時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表1に示した。

【0077】実施例2

化合物(a)として化合物(A)100g、化合物(c)として化合物(J)10.0g、N,N-ジメチルシクロヘキシリアミン200mg、酢酸95mgを十分に混合したのち、ジブチルチングクロライド10mg、内部離型剤として「ZelcUN」(Dupon社製 酸性リン酸アルキルエステル)50mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ583」(共同薬品社製)400mgを混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物(b)として化合物(D)10.2gを滴下しながら加え攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3μmフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスマールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、10時間で重合を行つた。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表1に示した。

【0078】実施例3

化合物(a)として化合物(A)100g、化合物(c)として化合物(K)10.0g、N,N-ジメチルシクロヘキシリアミン200mg、酢酸95mgを十分に混合したのち、ジブチルチングクロライド10mg、内部離型剤として「ZelcUN」(Dupon社製 酸性リン酸アルキルエステル)50mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ583」(共同薬品社製)400mgを混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物(b)として化合物(D)20.1gを滴下しながら加え攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3μmフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスマールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、10時間で重合を行つた。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表1に示した。

【0079】実施例4

化合物(a)として化合物(A)100g、化合物(c)として化合物(L)10.0g、N,N-ジメチルシクロヘキシリアミン200mg、酢酸95mgを十分に混合したのち、ジブチルチングクロライド10mg、内部離型剤として「ZelcUN」(Dupon社製 酸性リン酸アルキルエステル)50mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ583」(共同薬品社製)400mgを混合した。攪拌されたこの混合液へ、

化合物（b）として化合物（D）8.8 gを滴下しながら加え攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3 μm フッ素樹脂フィルターにて滤過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、10時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表1に示した。

【0080】実施例5

化合物（a）として化合物（A）100g、化合物（c）として化合物（O）5g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン200mgを十分に混合したのち、酸性リン酸アルキルエステル1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸200mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ583」（共同薬品社製）400mgを混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物（b）として化合物（D）4.4gを滴下しながら加え攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3 μm フッ素樹脂フィルターにて滤過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、10時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表1に示した。

【0081】実施例6

化合物（a）として化合物（A）100g、化合物（c）として化合物（J）10.0g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン200mgを十分に混合したのち、ジブチルチニジクロライド10mg、内部離型剤として1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸200mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ583」（共同薬品社製）400mgを混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物（b）として化合物（D）10.2gを滴下しながら加え攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3 μm フッ素樹脂フィルターにて滤過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、10時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表1に示した。

【0082】実施例7

化合物（a）として化合物（A）100g、化合物（c）として化合物（J）10.0g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン200mgを十分に混合したの

ち、ジブチルチニジクロライド10mg、内部離型剤として1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸200mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ583」（共同薬品社製）400mgを混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物（b）として化合物（E）11.2gを滴下しながら加え攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3 μm フッ素樹脂フィルターにて滤過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、10時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表1に示した。

【0083】実施例8

化合物（a）として化合物（A）100g、化合物（c）として化合物（J）10.0g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン200mgを十分に混合したのち、ジブチルチニジクロライド10mg、内部離型剤として1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸200mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ583」（共同薬品社製）400mgを混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物（b）として化合物（F）10.3gを滴下しながら加え攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3 μm フッ素樹脂フィルターにて滤過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、10時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表1に示した。

【0084】実施例9

化合物（a）として化合物（A）100g、化合物（c）として化合物（J）10.0g、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン200mgを十分に混合したのち、紫外線吸収剤として「バイオソープ583」（共同薬品社製）400mgを混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物（b）として化合物（G）13.0gを滴下しながら加え攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3 μm フッ素樹脂フィルターにて滤過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、10時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表1に示した。

【0085】実施例10

化合物（a）として化合物（A）100g、化合物

(c) として化合物 (J) 10.0 g、N, N-ジメチルシクロヘキシリアミン 200 mg を十分に混合したのち、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」（共同薬品社製）400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物 (b) として化合物 (H) 13.6 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3 μm フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で渦りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

【0086】実施例 11

化合物 (a) として化合物 (A) 100 g、化合物 (c) として化合物 (J) 10.0 g、N, N-ジメチルシクロヘキシリアミン 200 mg を十分に混合したのち、ジブチルチニジクロライド 10 mg、内部離型剤として 1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸 200 mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」（共同薬品社製）400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物 (b) として化合物 (D) 5.1 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3 μm フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で渦りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

【0087】実施例 12

化合物 (a) として化合物 (A) 100 g、化合物 (c) として化合物 (J) 10.0 g、N, N-ジメチルシクロヘキシリアミン 200 mg を十分に混合したのち、ジブチルチニジクロライド 10 mg、内部離型剤として 1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸 200 mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」（共同薬品社製）400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物 (b) として化合物 (E) 5.6 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3 μm フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で渦りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

【0088】実施例 13

化合物 (a) として化合物 (A) 100 g、化合物 (c) として化合物 (J) 10.0 g、N, N-ジメチルシクロヘキシリアミン 200 mg を十分に混合したのち、ジブチルチニジクロライド 10 mg、内部離型剤として 1-n-ブトキシ-2-プロピルリン酸 200 mg、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」（共同薬品社製）400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物 (b) として化合物 (F) 5.2 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3 μm フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で渦りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

【0089】実施例 14

化合物 (a) として化合物 (A) 100 g、化合物 (c) として化合物 (J) 10.0 g、N, N-ジメチルシクロヘキシリアミン 200 mg を十分に混合したのち、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」（共同薬品社製）400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物 (b) として化合物 (G) 6.5 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3 μm フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で渦りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

【0090】実施例 15

化合物 (a) として化合物 (A) 100 g、化合物 (c) として化合物 (J) 10.0 g、N, N-ジメチルシクロヘキシリアミン 200 mg を十分に混合したのち、紫外線吸収剤として「バイオソープ 583」（共同薬品社製）400 mg を混合した。攪拌されたこの混合液へ、化合物 (b) として化合物 (H) 6.8 g を滴下しながら加え攪拌後、減圧下で 0.4 時間脱泡した後、3 μm フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30℃ から 120℃ まで徐々に昇温し、10 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を 120℃ にて 2 時間でアニールした。得られたレンズは透明で渦りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表 1 に示した。

【0091】比較例1

化合物(a)として化合物(A)100gに化合物(b)、化合物(c)を混合せず、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシリアルミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3μmフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

【0092】比較例2

化合物(a)として化合物(B)100gに化合物(b)、化合物(c)を混合せず、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシリアルミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3μmフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

【0093】比較例3

化合物(a)として化合物(C)100gに化合物(b)、化合物(c)を混合せず、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシリアルミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3μmフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

【0094】比較例4

化合物(a)として化合物(A)100gに化合物(b)は混合せず、化合物(c)として化合物(I)10.0gを混合し、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシリアルミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3μmフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得ら

れたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

【0095】比較例5

化合物(a)として化合物(A)100gに化合物(b)は混合せず、化合物(c)として化合物(J)10.0gを混合し、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシリアルミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3μmフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

【0096】比較例6

化合物(a)として化合物(A)100gに化合物(b)は混合せず、化合物(c)として化合物(M)10.0gを混合し、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシリアルミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3μmフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

【0097】比較例7

化合物(a)として化合物(A)100gに化合物(b)は混合せず、化合物(c)として化合物(O)10.0gを混合し、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシリアルミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で0.4時間脱泡した後、3μmフッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを30℃から120℃まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂を120℃にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明で濁りのないレンズであった。得られたレンズの物性及び衝撃性試験結果及び染色結果を表2に示した。

【0098】比較例8

化合物(a)として化合物(A)100gに化合物(b)は混合せず、化合物(c)としてグリセリン10.0gを混合し、硬化触媒としてN,N-ジメチルシクロヘキシリアルミン0.2gを加えて攪拌後、減圧下で

0. 4時間脱泡した後、 $3\mu\text{m}$ フッ素樹脂フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 30°C から 120°C まで徐々に昇温し、12時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、樹脂をモールドから取り出した。得

られた樹脂を 120°C にて2時間でアニールした。得られたレンズは透明でなく、濁レンズであった。

【0099】

【表1】

表 1

	化合物(a)	化合物(b)	化合物(c)	NCO 基/IC ⁺ ムトイド・基モル比	活性水素基/ NCO 基モル比	屈折率 nd	アッペ数 νd	耐熱性 (Tg・°C)	耐衝撃性 (g)	染色性
実施例 1	化合物(A)	化合物(D)	化合物(I)	0.121	1.003	1.727	33	76	32	◎
実施例 2	化合物(A)	化合物(D)	化合物(J)	0.115	1.006	1.728	33	80	32	◎
実施例 3	化合物(A)	化合物(D)	化合物(K)	0.225	1.001	1.729	33	79	32	◎
実施例 4	化合物(A)	化合物(D)	化合物(L)	0.0991	1.007	1.725	33	72	32	◎
実施例 5	化合物(A)	化合物(D)	化合物(O)	0.0491	0.998	1.715	32	72	16	○
実施例 6	化合物(A)	化合物(D)	化合物(J)	0.115	1.006	1.728	33	82	32	◎
実施例 7	化合物(A)	化合物(E)	化合物(J)	0.115	1.004	1.723	34	84	32	◎
実施例 8	化合物(A)	化合物(F)	化合物(J)	0.115	1.007	1.730	33	76	32	◎
実施例 9	化合物(A)	化合物(G)	化合物(J)	0.115	1.000	1.724	32	72	32	◎
実施例 10	化合物(A)	化合物(H)	化合物(J)	0.115	1.004	1.709	34	74	32	◎
実施例 11	化合物(A)	化合物(D)	化合物(J)	0.0574	2.013	1.729	32	80	16	○
実施例 12	化合物(A)	化合物(E)	化合物(J)	0.0574	2.009	1.724	33	81	16	○
実施例 13	化合物(A)	化合物(F)	化合物(J)	0.0574	1.995	1.732	34	73	16	○
実施例 14	化合物(A)	化合物(G)	化合物(J)	0.0574	2.000	1.725	32	73	8	○
実施例 15	化合物(A)	化合物(H)	化合物(J)	0.0574	2.008	1.712	33	70	8	○

【0100】

【表2】

表 2

	化合物(a)	化合物(b)	化合物(c)	NCO 基/IC ⁺ ムトイド・基モル比	活性水素基/ NCO 基モル比	屈折率 nd	アッペ数 νd	耐熱性 (Tg・°C)	耐衝撃性 (g)	染色性
比較例 1	化合物(A)	なし	なし	—	—	1.739	34	92	4	×
比較例 2	化合物(B)	なし	なし	—	—	1.708	36	82	4	×
比較例 3	化合物(C)	なし	なし	—	—	1.711	36	105	6	×
比較例 4	化合物(A)	なし	化合物(I)	—	—	1.732	34	80	6	×
比較例 5	化合物(A)	なし	化合物(J)	—	—	1.732	34	83	6	×
比較例 6	化合物(A)	なし	化合物(M)	—	—	1.729	34	80	6	△
比較例 7	化合物(A)	なし	化合物(O)	—	—	1.727	33	78	6	×
比較例 8	化合物(A)	なし	グリセリン	—	—	白濁	—	—	—	—

【0101】

【発明の効果】本発明により、高屈折率、高アッペ数を維持しながら、耐衝撃性、染色性に優れた透明樹脂が得られ、特にメガネレンズの分野でレンズの薄型及びファンシジョン性に貢献する。

【0102】本発明の重合性組成物を重合固化して得られる樹脂により、従来技術では困難であった十分に高い屈折率とバランスのとれたアッペ数を有する樹脂に耐衝撃性及び高染色性を付与せしめることが可能となった。

フロントページの続き

(72) 発明者 龍 昭憲

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学
株式会社内

(72) 発明者 小林 誠一

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学
株式会社内

(72) 発明者 岡崎 光樹

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学
株式会社内

(72) 発明者 金村 芳信

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学
株式会社内

Fターム(参考) 4J034 BA08 CA02 CA04 CA05 CA13
CA15 CA32 CB02 CB08 CC03
CC10 CC33 CC38 CC42 CC45
CC61 CC62 CD08 DA06 DA08
DC15 DC25 DC27 DC32 DD03
DK08 DR06 HA01 HA02 HA04
HA07 HB02 HB03 HC03 HC07
HC12 HC17 HC22 HC23 HC46
HC47 HC52 HC71 KC16 KC17
KD12 KD17 KD24 QA03 QC08
QD03 RA13

XP-002231656

AN - 2001-184779 [19]

AP - JP19990063420 19990310

CPY - MITA

DC - A26 A89 L03 P81 U11 U12 V07

FS - CPI;GMPI;EPI

IC - C08G18/38 ; G02B1/04

MC - A05-A A05-A01E A08-D A08-D04A A12-E11A A12-L02 A12-L03 L03-G02
L03-G04B L04-E03A

- U11-C18D U11-E02A9 U12-A01A4 V07-F01A V07-F01A3B

PA - (MITA) MITSUI CHEM INC

PN - JP2000256435 A 20000919 DW200119 C08G18/38 018pp

PR - JP19990063420 19990310

XA - C2001-055631

XIC - C08G-018/38 ; G02B-001/04

XP - N2001-131894

AB - JP2000256435 NOVELTY - A polymerizing composition comprises: a compound (a) which has at least one specific molecular structure having episulfide or epoxy groups; a compound (b) which has at least one NCO and/or NCS group; and a compound (c) which has at least one active hydrogen group.

- DETAILED DESCRIPTION - Polymerizing composition comprises: a compound (a) which has at least one specific molecular structure having episulfide or epoxy groups of formula (I); a compound (b) which has at least one NCO and/or NCS group; and a compound (c) which has at least one active hydrogen group. The mole ratio of NCO and NCS to episulfide and epoxy groups is 0.001-2. The mole ratio of the active hydrogen group to NCO and NCS is 0.1-10.

- R1 = 1-10C hydrocarbon group;
- R2, R3, R4 = H or 1-10C hydrocarbon group;
- X = S or O.

- USE - The composition is used for plastic lenses, prisms, optical fibers, optical discs, or light emitting diodes.

- ADVANTAGE - The composition provides an optical plastic material having a higher refractive index of around 1.725, a higher Abbe number of around 33, higher workability, higher heat resistance, and lower specific gravity.

- (Dwg.0/0)

IW - OPTICAL RESIN COMPOSITION PLASTIC LENS PRISM OPTICAL LIGHT EMIT DIODE
OPTICAL DISC COMPOUND ONE SPECIFIC MOLECULAR STRUCTURE EPOXY GROUP

IKW - OPTICAL RESIN COMPOSITION PLASTIC LENS PRISM OPTICAL LIGHT EMIT DIODE
OPTICAL DISC COMPOUND ONE SPECIFIC MOLECULAR STRUCTURE EPOXY GROUP

NC - 001

OPD - 1999-03-10

ORD - 2000-09-19

PAW - (MITA) MITSUI CHEM INC

TI - Polymerizing optical resin composition for plastic lenses, prisms, optical fibers, light emitting diodes, or optical discs includes a compound which has at least one specific molecular structure having episulfide or epoxy groups

A01 - [001] 018 ; G1843-R D01 F73 ; G1967 D01 F66 ; G2006-R D01 F00 D11

D10 D23 D22 D18-R D32 D73 D43 D50 D63 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93

D94 D95 F03 F05 ; P1854 ; P0077 ; P0055 ; H0293 ; H0033 H0011 ;
S9999 S1070-R ; H0282 ; S9999 S1434
- [002] 018 ; G1843-R D01 F73 ; G1967 D01 F66 ; G1581 G1558 D01 F47
D11 D10 D18-R D23 D22 D32 D73 D42 D50 D63 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92
D93 D94 D95 F00 F05 ; P1854 ; P0077 ; P0055 ; H0293 ; H0033 H0011
; S9999 S1070-R ; H0282 ; S9999 S1434
- [003] 018 ; B9999 B4444 B4240 ; ND01 ; ND04 ; ND09 ; Q9999
Q8286-R Q8264 ; Q9999 Q8344 Q8264 ; Q9999 Q7512 ; Q9999 Q8935-R
Q8924 Q8855 ; N9999 N6440-R ; B9999 B4682 B4568 ; B9999 B3623 B3554
; B9999 B4831-R B4740 ; B9999 B4842 B4831 B4740
A02 - [001] 018 ; D11 D10 D18-R D23 D22 D32 D73 D42 D50 D63 D86 D87 D88 D89
D90 D91 D92 D93 D94 D95 F00 F05 ; P0464-R D01 D22 D42 F47 ; L9999
L2391 ; L9999 L2084 ; L9999 L2824 ; L9999 L2835 ; M9999 M2084 ;
M9999 M2824 ; M9999 M2835 ; S9999 S1070-R ; S9999 S1434
- [002] 018 ; B9999 B4444 B4240 ; ND01 ; ND04 ; ND09 ; Q9999
Q8286-R Q8264 ; Q9999 Q8344 Q8264 ; Q9999 Q7512 ; Q9999 Q8935-R
Q8924 Q8855 ; N9999 N6440-R ; B9999 B4682 B4568 ; B9999 B3623 B3554
; B9999 B4831-R B4740 ; B9999 B4842 B4831 B4740 ; ND06
- [003] 018 ; S- 6A ; H0157